



(11) Numéro de publication : **0 365 413 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
22.07.92 Bulletin 92/30

(21) Numéro de dépôt : **89402850.5**

(22) Date de dépôt : **16.10.89**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10M 161/00**,
// (C10M161/00, 125:18,
145:36, 145:38, 149:12,
151:04, 153:04), C10N30:04,
C10N30:12, C10N50:10

(54) **Dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux.**

(30) Priorité : **21.10.88 FR 8813796**

(43) Date de publication de la demande :
25.04.90 Bulletin 90/17

(45) Mention de la délivrance du brevet :
22.07.92 Bulletin 92/30

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
EP-A- 0 024 009
EP-A- 0 025 139
EP-A- 0 039 998
EP-A- 0 043 963
EP-A- 0 108 302

(56) Documents cités :
EP-A- 0 244 099
FR-A- 2 022 508
GB-A- 2 193 224
US-A- 3 117 929
US-A- 4 507 214

(73) Titulaire : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(72) Inventeur : **Segaud, Christian**
33, rue Jean de la Fontaine
F-69280 Chassieu (FR)

(74) Mandataire : **Esson, Jean-Pierre et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex (FR)

EP 0 365 413 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a pour objet des dispersions d'halogénures de terres rares, en milieu huileux et leur procédé de préparation. plus précisément, l'invention a trait à des dispersions de fluorures de terres rares, en milieu huileux. L'invention vise également leur application, dans le domaine de la lubrification.

Lorsque deux surfaces, le plus souvent métalliques, sont mises en contact, il est usuel afin d'adoucir le frottement de placer entre les deux surfaces, un film d'un lubrifiant.

Les lubrifiants à base d'huiles minérales ou synthétiques sont les plus couramment utilisés. Ils renferment généralement des additifs divers : additifs améliorant l'indice de viscosité, additifs abaissant le point d'écoulement, additifs anti-usure et extrême-pressure, additifs neutralisants, inhibiteurs d'oxydation, inhibiteurs de corrosion, additifs dispersants et détergents, additifs anti-mousse.

Parmi les additifs précités, les fluorures de terres rares peuvent être utilisés comme additifs extrême-pressure, empêchant le contact direct des surfaces métalliques, dans des conditions sévères de fonctionnement (grippage).

Le but poursuivi par la présente invention est de fournir des dispersions d'alogénures de terres rares en milieu huileux destinées, notamment, à être incorporées dans une formulation classique de lubrification.

Un autre but de l'invention est de disposer de dispersions présentant des propriétés de stabilité suffisantes eu égard à l'application envisagée et généralement, une stabilité est demandée dans une gamme de température allant de - 10°C à + 45°C.

Les dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux, objet de la présente invention, sont caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un halogénure de terre rare, une base d'huile et au moins un agent tensio-actif comportant une partie hydrophobe et une partie hydrophile constituée par des motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène et, éventuellement, un groupe fonctionnel hydrophile.

Interviennent donc, dans les dispersions huileuses d'halogénures de terres rares, au moins un halogénure d'une terre rare.

Le terme "terre rare" utilisé conformément à l'invention comprend les éléments terres rares ayant des numéros atomiques de 57 à 71 inclus et l'yttrium de numéro atomique égal à 39.

Les éléments terres rares préférés sont les terres rares cériques telles que lanthane, cérium, praséodyme, néodyme et samarium. parmi celles-ci, le cérium est choisi préférentiellement.

Comme halogénures de terres rares, on peut citer, notamment, les chlorures ou les fluorures : ces derniers étant préférés.

La taille des agrégats, dans le cas d'un trifluorure de terre rare, s'échelonnant entre 0,05 et 3,0 µm avec une répartition granulométrique plus ou moins resserrée selon le mode d'obtention dudit fluorure, il est intéressant que la dispersion huileuse de l'invention puisse être obtenue à partir de n'importe quel fluorure de terre rare, quelle que soit sa granulométrie.

Le trifluorure de cérium, objet de la demande de brevet français FR-A- 2 633 603, qui présente une granulométrie fine et resserrée, constitue une matière première de choix.

Il présente un diamètre moyen de ses agrégats variant entre 0,1 et 0,5 µm et, de préférence, entre 0,15 et 0,30 µm : la fraction granulométrique supérieure à 1 et 2 µm étant respectivement inférieure à 10 et 5 % en poids.

Le caractère monodisperse de la distribution de la taille des agrégats est mis en évidence par l'indice de dispersion défini par le rapport $\frac{d_{84} - d_{16}}{2d_{50}}$, qui est compris dans un intervalle allant de 0,3 à 0,6 et, de préférence, de 0,3 à 0,45.

S'agissant de l'huile intervenant dans les dispersions d'halogénures de terres rares de l'invention, on peut faire appel à une huile végétale, minérale ou synthétique.

A titre d'exemples d'huiles végétales, on peut citer l'huile de colza, l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile de coco.

Les huiles minérales provenant du cracking pétrolier sont les huiles le plus souvent utilisées. Elles sont constituées par un mélange d'un grand nombre d'hydrocarbures qui peuvent être classés en hydrocarbures saturés à chaîne droite (n-paraffines) ou ramifiée (isoparaffines) en hydrocarbures alicycliques, en hydrocarbures aromatiques.

Les huiles dites paraffiniques contiennent essentiellement des hydrocarbures paraffiniques et isoparaffiniques, sensiblement moins d'hydrocarbures alicycliques et très peu d'hydrocarbures aromatiques.

Les huiles dites naphthéniques ont des teneurs en hydrocarbures alicycliques et aromatiques plus élevées. Les huiles paraffiniques, naphthéniques ou leur mélange sont préférées selon l'invention.

Il est également possible de faire appel à une huile synthétique et l'on peut citer, sans caractère limitatif,

les esters organiques, les esters phosphoriques, les polyalcoylèneglycols, les hydrocarbures synthétiques, les huiles silicones, etc...

Les esters organiques répondent généralement à la formule $R'OOC(CH_2)_nCOOR'$ dans laquelle R' est un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant environ de 6 à 9 atomes de carbone et n est un nombre compris entre 2 et environ 20. Les esters d'alcoyle des acides adipique, azélaïque ou sébacique sont préférés.

Les esters phosphoriques susceptibles d'être mis en oeuvre répondent à la formule $OP(OR'')_3$ dans laquelle R'' peut être un radical alkyle ou aryle ayant environ 4 à 20 atomes de carbone. Le tricrésylphosphate est un exemple de cette classe d'huiles synthétiques.

Comme exemples d'huiles du type polyalcoylèneglycols, on peut mentionner le polypropylèneglycol et des mélanges de polyéthylèneglycol et de polypropylèneglycol.

On peut également mettre en oeuvre une huile synthétique préparée par polymérisation d'une oléfine, notamment de l'isobutylène.

Comme exemples d'huiles silicones, on peut citer les diméthyl-polysiloxanes, les diphenyl-polysiloxanes, les méthylphényl-polysiloxanes.

L'agent tensio-actif intervenant dans les dispersions d'halogénures de terres rares de l'invention présente une partie hydrophobe ayant, de préférence, la même nature chimique que la base d'huile afin de permettre sa solubilisation dans l'huile.

La partie hydrophobe peut être constituée par un groupe hydrocarboné tel que, par exemple, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou cycloalkyle saturé ou insaturé, un groupe phényle ou alkylphényle, un groupe naphthyle ou alkyl-naphthyle.

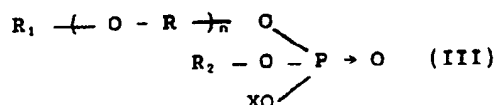
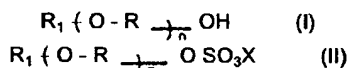
La partie hydrophile du tensio-actif est capable de s'adsorber à la surface du solide, à savoir l'halogénure de terre rare. Elle peut comprendre des motifs oxyéthylénés et/ou oxypropylénés et éventuellement des groupes anioniques tels que sulfonate, sulfate ou phosphate.

Le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène par mole de tensio-actif est avantageusement inférieur ou égal à 12. Il est choisi, préférentiellement, entre 2 et 8.

Comme agents tensio-actifs susceptibles d'être mis en oeuvre dans les dispersions d'halogénures de terres rares de l'invention, on peut faire appel :

- aux alcools gras aliphatiques polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- aux alkylphénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- aux poly(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- aux amides ou les amines d'acides gras, huiles ou graisses polyoxyalcoylénés.

Conviennent tout-à-fait à la mise en oeuvre de l'invention, les alcools gras polyoxyalcoylénés, les sulfates mixtes d'alcools gras polyoxyalcoylénés ou les esters phosphoriques des alcools gras polyoxyalcoylénés répondant à l'une des formules (I) à (III) suivantes :



dans les formules (I) à (III) :

- n est compris entre 1 et environ 12,
- X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R_2 est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand $R_2 = X$) pouvant être identiques ou différents,
 - . soit l'un des radicaux $R_1 \{ O - R \}_n$: les radicaux R_2 et $R_1 \{ O - R \}_n$ pouvant être identiques ou différents.
- R_1 représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d'environ 4 à environ 30 atomes de carbone

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par reste d'une base minérale ou organique, un atome de métal, le plus souvent alcalin tel que sodium ou potassium, un radical ammonium ou un reste d'ammonium de formule $N(R_k R_l R_m R_n)$ dans laquelle R_k représente de l'hydrogène et R_l, R_m, R_n identiques ou différents, repré-

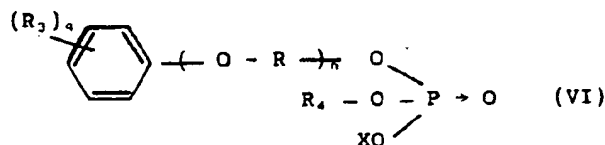
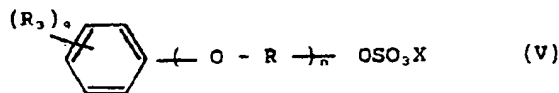
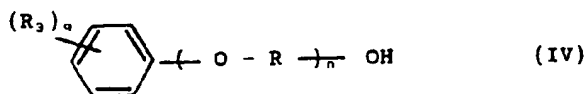
sentent de l'hydrogène, des radicaux alcoyle ou hydroxyalcoyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à environ 4 atomes de carbone ou des radicaux phényle : deux des radicaux alcoyles pouvant former un radical unique divalent contenant éventuellement un atome d'oxygène.

Les agents tensio-actifs préférés répondent à l'une des formules (I) à (III) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 8
- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
- R est un radical éthylène et/ou propylène
- R₁ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé ayant de 6 à 20 atomes de carbone
- R₂ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand R₂ = X
 - . soit un radical R₁ { O - R }_n : les radicaux R₂ et R₁ { O - R }_n étant identiques.

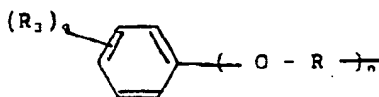
A titre d'alcools gras intervenant dans l'une des formules (I) à (III), on fait appel tout particulièrement aux alcools primaires résultant de synthèse OXO et notamment aux mélanges d'alcools isomériques vendus sous l'appellation alcool primaire "amylique", "isohexanol", "isodécanol", "tridécanol", "hexadécanol" ou aux alcools aliphatiques linéaires obtenus par le procédé Ziegler, disponibles sous forme de coupes qui sont des mélanges d'alcools C₈ à C₁₀ et C₁₂ à C₂₀. Comme exemples d'alcools gras polyoxyalcoylénés convenant à l'invention, on peut citer notamment ceux dérivés des alcools laurique, stéarique, oléique et le tridécanol ex-synthèse OXO.

Sont également bien adaptés à l'invention, les alcoylphénols polyoxyalcoylénés, les sulfates mixtes d'alcoylphénols polyoxyalcoylénés ou les esters phosphoriques d'alcoylphénols polyoxyalcoylénés répondant à l'une des formules (IV) à (VI) suivantes :

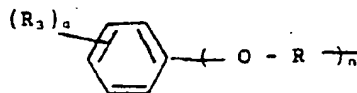


dans les formules (IV) à (VI) :

- n est compris entre 1 et environ 12
- q est compris entre 1 et 3
- X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R₄ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand R₄ = X) pouvant être identiques ou différents
 - . soit l'un des radicaux



: les radicaux R_4 et



pouvant être identiques ou différents

– R_3 représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone : les radicaux R_3 pouvant être identiques ou différents

Les agents tensio-actifs préférés répondent à l'une des formules (IV) à (VI) dans lesquelles :

– n est compris entre 2 et 8

– q est égal à 1

– X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine

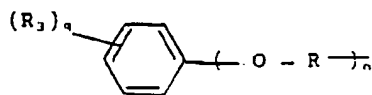
– R est un radical éthylène et/ou propylène

– R_3 est un radical aliphatique saturé linéaire ou ramifié ayant de 6 à 12 atomes de carbone

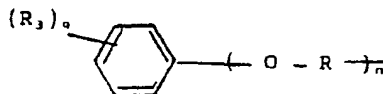
– R_4 est :

soit un reste X : les deux restes identiques étant identiques quand $R_4 = X$

soit un radical



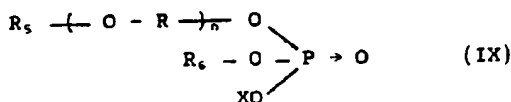
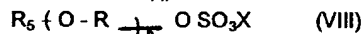
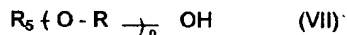
les radicaux R_4 et



étant identiques

Les dérivés polyoxyéthylénés de l'octylphénol, du nonylphénol, du dodécylphénol et du dinonylphénol sont préférés.

Comme agents tensio-actifs, on peut faire appel à des poly-(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés, aux sulfates mixtes de poly(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés ou aux esters phosphoriques de poly(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés répondant à l'une des formules (VII) à (IX) suivantes :

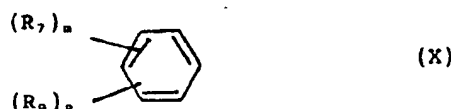


dans les formules (VII) à (IX) :

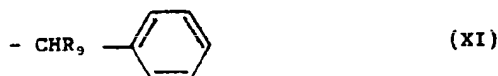
– n est compris entre 1 et environ 12

– X représente un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique tel que défini précédemment

- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R_6 est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand $R_6 = X$) pouvant être identiques ou différents
 - . soit l'un des radicaux $R_5 \{ O - R \rightarrow \pi$: les radicaux R_6 et $R_5 \{ O - R \rightarrow \pi$ pouvant être identiques ou différents
- R_5 représente l'un des radicaux symbolisés par la formule (X) :



dans la formule (X), m est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ; p est un nombre entier égal à 1 ou 2 ; R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et le radical R_7 symbolise un radical de formule (XI) :



R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

Les agents tensio-actif préférés répondent à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

- R représente un radical éthylène et/ou propylène
- R_5 représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ou 3 ; R_6 est un atome d'hydrogène ; le radical R_7 un radical de formule (XI)

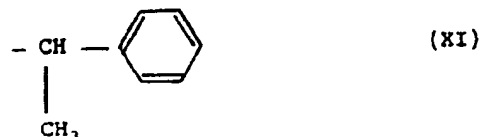


dans laquelle R_9 symbolise un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou phényle

- R_6 est :
 - . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand $R_6 = X$
 - . soit un radical $R_5 \{ O - R \rightarrow \pi$: les radicaux R_6 et $R_5 \{ O - R \rightarrow \pi$ étant identiques.

Dans ce groupe préféré d'agents tensio-actifs, conviennent tout particulièrement bien à l'invention, les agents tensio-actifs de formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 10
- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
- R est un radical éthylène et/ou propylène
- R_5 représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ; R_6 est un atome d'hydrogène ; le radical R_7 est un radical de formule (XI) :



- R_6 est :
 - . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand $R_6 = X$
 - . soit un radical $R_5 \{ O - R \rightarrow \pi$: les radicaux R_6 et $R_5 \{ O - R \rightarrow \pi$ étant identiques.
- Les agents tensio-actifs choisis préférentiellement sont les suivants :

A - les di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol.

B - les sulfates de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.

5 C - les mono- et diesters phosphoriques de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.

Les différents agents tensio-actifs précités sont des produits connus et disponibles dans le commerce. On peut faire appel notamment aux produits commerciaux de la Société Rhône-Poulenc :

10 - les sulfates de di(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés vendus sous les dénominations de SOPRO-PHOR DSS 5 (5 O.E.), DSS 7 (7 O.E.), DSS 11 (11 O.E.) (forme acide ou neutralisée)

- les mono- et diesters phosphoriques de di-(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyéthylénés vendus sous les dénominations de SOPROPHOR 10 D 12/5 (5 O.E.), 10 D 12/7 (7 O.E.), 10 D 12/11 (11 O.E.) (forme acide ou neutralisée)

15 Il doit être bien entendu que l'on peut utiliser les composés de formule (VII) à (IX) séparément ou en mélange. Les esters phosphoriques de formule (IX) peuvent être utilisés séparément ou plus généralement sous forme de mélanges de monoester avec le diester correspondant.

Comme autres tensio-actifs, on peut mentionner les amides d'acides gras polyoxyalcoylénés, par exemple, de l'acide laurique ou de l'huile de coco.

20 Constituent également un tensio-actif de choix, les amines d'acides gras polyoxyalcoylénés et tout particulièrement les acides gras monocarboxyliques ou dicarboxyliques saturés ou insaturés ayant 8 à 24 atomes de carbone polycondensés avec 2 à 10 moles d'oxyde d'alcoylène.

Comme exemples d'acides gras, on peut citer l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique et les acides gras naturels en mélange dans les huiles de soja, de coco, de coprah ou dans les graisses, notamment le suif.

25 Plus particulièrement, les dispersions préférées de trifluorure de cérium en milieu huileux de l'invention comprennent une huile minérale du type paraffinique et un tensio-actif polyoxyéthyléné dérivé d'alcool(s) gras aliphatique(s) saturé(s) linéaire(s) ou ramifié(s) ou d'une amine d'acide(s) gras synthétique(s) ou naturel(s) : le nombre de moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool ou d'amine étant de préférence inférieur à 10 et encore plus préférentiellement compris entre 2 et 6.

30 Pour ce qui est des proportions pondérales des différents constituants des dispersions de l'invention, elles sont généralement les suivantes :

- de 5 à 80 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 0,1 à 12 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

35 On donne, ci-après, les compositions préférées des dispersions obtenues :

- de 20 à 60 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 2 à 8 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

40 Un mode d'obtention des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux consiste à préparer une solution de l'agent tensio-actif tel que défini dans la base d'huile qui constitue le milieu de dispersion, à mettre en dispersion sous agitation, au moins un halogénure de terre rare, puis à effectuer le broyage de la dispersion et éventuellement à dégazer la dispersion obtenue.

La préparation du milieu de dispersion ne présente aucune difficulté. Elle s'effectue sous agitation, par des moyens classiques d'agitation (agitation à ancre, à hélice ou à turbine).

45 La mise en dispersion de l'halogénure de terre rare s'effectue sous agitation.

L'opération de broyage est poursuivie jusqu'à obtention d'une finesse moyenne de 4 µm environ. Il est préférable qu'aucune particule ne dépasse 50 µm.

Le broyage de la dispersion peut se faire dans un broyeur à billes vertical ou horizontal.

L'opération de dégazage est conduite en maintenant la dispersion sous faible agitation.

50 Il est également possible d'ajouter, soit au cours du broyage, soit lors du dégazage, d'éventuels additifs requis dans l'application envisagée, par exemple, des modificateurs d'indice de viscosité (épaississants ou fluidifiants), des inhibiteurs d'oxydation, des inhibiteurs de corrosion.

Conformément à l'invention, on obtient des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux présentant les propriétés suivantes :

- 55
- une très bonne stabilité au stockage,
 - une teneur élevée en halogénure de terre rare,
 - une viscosité faible.

Les dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux sont utilisables dans toutes les applications

où l'on fait appel à de telles dispersions, en particulier, dans le domaine de la lubrification et de la corrosion.

En particulier, les dispersions de fluorures de terres rares en milieu huileux peuvent être incorporées dans la phase huileuse des formulations classiques de lubrification sous forme liquide, graisseuse ou pâteuse.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Exemples 1 à 9

Dans les exemples 1 à 9, on effectue la préparation de dispersion de trifluorure de cérium en milieu huileux : le trifluorure de cérium présentant un diamètre moyen d'agrégats de 0,3 µm.

Dans tous les exemples, on suit le même protocole opératoire tel que défini ci-après.

On prépare d'abord le milieu de dispersion, en dissolvant 101 g de l'agent tensio-actif défini dans les différents exemples, dans 1000 g d'une huile PRIMOL 352, qui est une huile minérale dite paraffinique contenant 70 % d'hydrocarbures paraffiniques et 30 % d'hydrocarbures naphéniques (% en carbone).

On ajoute 664 g de trifluorure de cérium sous agitation au moyen d'une turbine ULTRA-TURAX tournant à 1500 tours/minute.

L'agitation est maintenue pendant environ 3 mn pour obtenir un mélange homogène.

On obtient ainsi une prédispersion qui est ensuite broyée dans un "Mini Motor Mill" commercialisé par EIGER ENGINEERING Ltd ; la chambre de broyage est remplie par 59 g de billes de verre de 1 mm de diamètre, la rotation étant de 4000 tours/mn. Le broyage est effectué pendant environ 4 mn.

Les propriétés de stabilité de ladite dispersion sont appréciées en soumettant celle-ci à un test de vieillissement accéléré, qui consiste à chauffer la dispersion dans une étuve à 40°C, pendant 1 semaine.

On apprécie la stabilité de la dispersion obtenue après stockage, en déterminant le pourcentage de surnageant huileux sur la dispersion, ledit phénomène étant appelé "synérèse".

Dans les exemples 1 à 9, on suit le même protocole opératoire que décrit précédemment, en mettant en oeuvre les agents tensio-actifs suivants :

– exemple 1 : amine d'acide oléique polyoxyéthyléné ayant 2 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'amine (SOPROMINE 0 12)

– exemple 2 : coupe d'alcools primaires linéaires en C₁₂-C₁₄ polyoxyéthylénés ayant 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR LA 40)

– exemple 3 : ester phosphorique acide d'alcool OXO "tridécanol" polyoxyéthyléné ayant 3,2 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR MB)

– exemple 4 : ester phosphorique acide de nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol (SOPROPHOR PA 15)

– exemple 5 : alcool oxo "tridécanol" polyoxyéthyléné ayant 3,2 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR 840)

– exemple 6 : nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol (SOPROPHOR BC 4)

– exemple 7 : alcool oxo "tridécanol" polyoxyéthyléné et polyoxypropyléné contenant 1,5 moles d'oxyde de propylène et 2,5 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR OX 135)

– exemple 8 : alcool oxo "tridécanol" polyoxyéthyléné contenant 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR 860 P)

– exemple 9 : nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 2 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol (SOPROPHOR BC 2)

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I suivant :

Tableau I

Exemple	Agent tensio-actif	Hauteur du surnageant en % après stockage de la dispersion 1 semaine à 40°C
1	Amine oléique à 2 O.E. (SOPROMINE O 12)	1
2	Alcool C ₁₂ -C ₁₄ à 4 O.E. (SOPROPHOR LA 40)	2
3	Ester phosphorique acide d'alcool OXO C ₁₃ à 3,2 O.E. (SOPROPHOR MB)	2
4	Ester phosphorique acide de nonylphénol à 6 O.E. (SOPROPHOR PA 15)	5
5	Alcool OXO C ₁₃ à 3,2 O.E. (SOPROPHOR 840)	8
6	Nonylphénol à 4 O.E. (SOPROPHOR BC 4)	8
7	Alcool OXO C ₁₃ à 1,5 O.P. et 2,5 O.E. (SOPROPHOR OX 135)	8
8	Alcool OXO C ₁₃ à 6 O.E. (SOPROPHOR 860 P)	9
9	Nonylphénol à 2 O.E. (SOPROPHOR BC 2)	10

Revendications

1. Dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux caractérisées par le fait qu'elles sont constituées d'au moins un halogénure de terre rare, une base d'huile et au moins un agent tensio-actif comportant une partie hydrophobe et une partie hydrophile constituée par des motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène et, éventuellement, un groupe fonctionnel hydrophile.

2. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 1 caractérisées par le fait que l'halogénure de terre rare est un trifluorure de terre rare.

3. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisées par le fait que l'halogénure de terre rare est un trifluorure de cérium, de lanthane, praséodyme, néodyme et/ou samarium.

4. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées par le fait que l'halogénure de terre rare est un trifluorure de cérium présentant un diamètre moyen d'agrégats variant entre 0,1 et 0,5 µm.

5. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées par le fait que la base d'huile est constituée par une huile végétale, minérale ou synthétique.

6. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 5 caractérisées par le fait que la base d'huile est une huile minérale provenant du cracking pétrolier.

7. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 6 caractérisées par le fait que la base d'huile est constituée par une huile paraffinique et/ou une huile naphénique.

8. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 5 caractérisées par le fait que la base d'huile est une huile synthétique choisie parmi les esters organiques, les esters phosphoriques, les polyalcoylène glycols, les hydrocarbures synthétiques, les huiles silicones.

9. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente une partie hydrophobe ayant la même nature chimique que l'huile.

10. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 9 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente une partie hydrophobe constituée par un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou cycloalkyle saturé ou insaturé ; un groupe phényle ou alkylphényle ; un groupe naphthyle ou alkyl-naphthyle.

11. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 et 10 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente un groupe hydrophile sulfonate, sulfate ou phosphate.

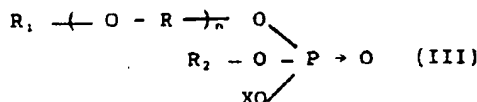
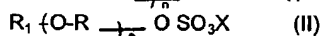
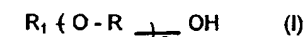
12. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 11 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène inférieur ou égal à 12 par mole de tensio-actif.

13. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 12 caractérisées par le fait que ledit nombre de motifs est compris entre 2 et 6.

14. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 13 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est choisi parmi :

- les alcools gras aliphatiques polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- les alkylphénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- les poly(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- les amides ou les amines d'acides gras, huiles ou graisses polyoxyalcoylénés.

15. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 14 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (I) à (III) suivantes :

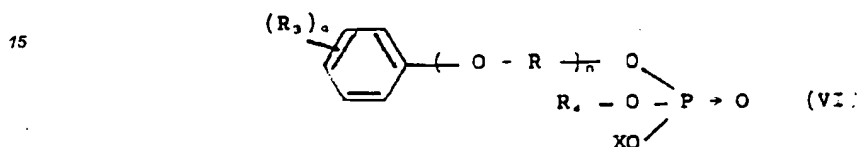
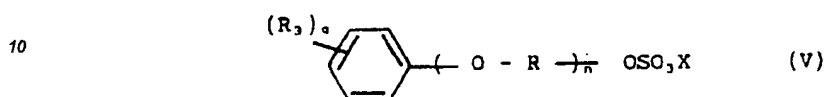
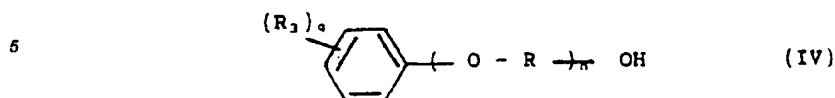


dans les formules (I) à (III) :

- n est compris entre 1 et 12,
 - X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique
 - R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
 - R₂ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand R₂ = X) pouvant être identiques ou différents,
 - . soit l'un des radicaux R₁ { O - R }_n : les radicaux R₂ et R₁ { O - R }_n pouvant être identiques ou différents.
 - R₁ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d' 4 à 30 atomes de carbone
16. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 15 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (I) à (III) dans lesquelles :
- n est compris entre 2 et 8
 - X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
 - R est un radical éthylène et/ou propylène
 - R₁ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé ayant de 6 à 20 atomes de carbone
 - R₂ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand R₂ = X
 - . soit un radical R₁ { O - R }_n : les radicaux R₂ et R₁ { O - R }_n étant identiques.

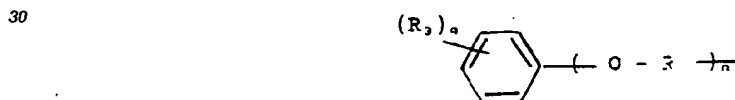
17. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (I) à (III) dérivé des alcools primaires résultant de synthèse OXO ou des alcools aliphatiques primaires obtenus selon le procédé ZIEGLER.

18. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 12 et 14 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (IV) à (VI) suivantes :

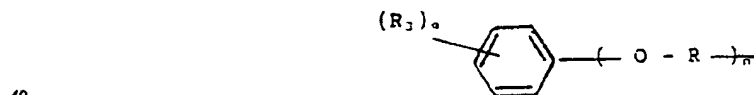


20 dans les formules (IV) à (VI) :

- n est compris entre 1 et 12
- q est compris entre 1 et 3
- X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R₄ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand R₄ = X) pouvant être identiques ou différents
 - . soit l'un des radicaux



35 les radicaux R₄ et

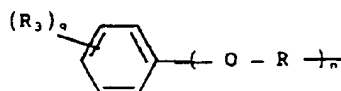


pouvant être identiques ou différents

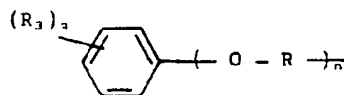
- R₃ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone : les radicaux R₃ pouvant être identiques ou différents

45 19. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 18 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (IV) à (VI) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 8
- q est égal à 1
- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
- R est un radical éthylène et/ou propylène
- R₃ est un radical aliphatique saturé linéaire ou ramifié ayant de 6 à 12 atomes de carbone
- R₄ est :
 - . soit un reste X : les deux restes identiques étant identiques quand R₄ = X
 - . soit un radical



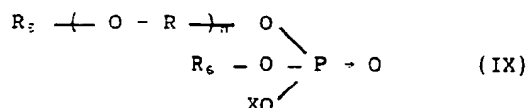
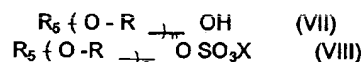
les radicaux R_4 et



étant identiques

20. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 18 et 19 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (IV) à (VI) dérivé de l'octylphénol, du nonylphénol, du dodécylphénol et du dinonylphénol.

21. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 12 et 14 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :



dans les formules (VII) à (IX) :

- n est compris entre 1 et 12
- X représente un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique tel que défini précédemment
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R_6 est :
 - soit un reste X : les deux restes X (quand $R_6 = X$) pouvant être identiques ou différents
 - soit l'un des radicaux $R_5 \left(\text{O} - \text{R} \right)_n$: les radicaux R_6 et $R_5 \left(\text{O} - \text{R} \right)_n$ pouvant être identiques ou différents
- R_5 représente l'un des radicaux symbolisés par la formule (X) :



dans la formule (X), m est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ; p est un nombre entier égal à 1 ou 2 ; R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et le radical R_7 symbolise un radical de formule (XI) :

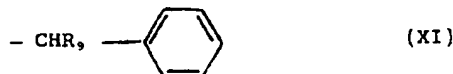


R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

22. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 21 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

- R représente un radical éthylène et/ou propylène
- R_5 représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ou 3 ; R_6 est un atome d'hydrogène ; le radical R_7 un radical de formule (XI)

5



dans laquelle R_6 symbolise un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou phényle

10

- R_6 est :

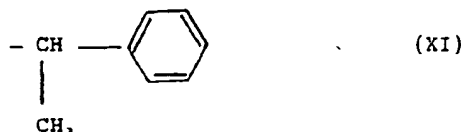
- . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand $R_6 = X$
- . soit un radical $R_5 \{ \text{O} - \text{R} \}_n$: les radicaux R_6 et $R_5 \{ \text{O} - \text{R} \}_n$ étant identiques.

23. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 21 et 22 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

15

- n est compris entre 2 et 10
- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
- R est un radical éthylène et/ou propylène
- R_5 représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ; R_6 est un atome d'hydrogène ; le radical R_7 est un radical de formule (XI) :

20



25

- R_6 est :

30

- . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand $R_6 = X$
- . soit un radical $R_5 \{ \text{O} - \text{R} \}_n$: les radicaux R_6 et $R_5 \{ \text{O} - \text{R} \}_n$ étant identiques.

24. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 21 à 23 caractérisées par le fait que l'agent tensioactif est un tensio-actif choisi parmi :

35

- les di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol.
- les sulfates de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.
- les mono- et diesters phosphoriques de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.

40

25. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 12, 14, 15, 17, 18 et 20 à 24 caractérisé par le fait que l'agent tensio-actif est un amine gras monocarboxylique ou dicarboxylique saturé ou insaturés ayant de 8 à 24 atomes de carbone polycondensés avec de 2 à 10 moles d'oxyde d'alcoylène.

26. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 25 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un dérivé polyoxyalcoyléné des acides laurique, myristique, oléique, palmitique, stéarique, oléique ou des acides gras naturels en mélange dans les huiles de soja, de coco, de coprah ou dans les graisses de suif.

45

27. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 26 caractérisées par le fait qu'elles sont constituées d'un trifluorure de cérium, une huile minérale du type paraffinique, un tensio-actif polyoxyéthyléné dérivé d'alcool(s) gras aliphatique(s) saturé(s) linéaire(s) ou ramifié(s) ou d'une amine d'acide(s) gras synthétique(s) ou naturel(s) ; le nombre de mole d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool ou d'amine étant inférieur à 10.

50

28. Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 27 caractérisées par le fait qu'elles sont constituées :

55

- de 5 à 80 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 0,1 à 12 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

29. Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 28 caractérisées par le fait qu'elles sont constituées :

- de 20 à 60 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 2 à 8 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

30. Procédé d'obtention des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux décrites dans l'une des revendications 1 à 29 caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer une solution de l'agent tensio-actif tel que défini dans la base d'huile qui constitue le milieu de dispersion, à mettre en dispersion sous agitation, au moins un halogénure de terre rare, puis à effectuer le broyage de la dispersion et éventuellement à dégazer la dispersion obtenue.

31. Application des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux décrites dans l'une des revendications 1 à 29 dans le domaine de la lubrification ou de la corrosion.

32. Application des dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 31 caractérisée par le fait que l'halogénure de terre rare est le trifluorure de cérium.

33. Application des dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 31 et 32 caractérisée par le fait que lesdites dispersions sont incorporées dans la phase huileuse des formulations classiques de lubrification sous forme liquide, grasseuse ou pâteuse.

Patentansprüche

1. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden in Öligem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammengesetzt sind aus mindestens einem Seltenerdhalogenid, einer Ölbasis und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel, enthaltend einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, der aus Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten und gegebenenfalls einer funktionellen hydrophilen Gruppe gebildet ist.

2. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenid einer Seltenen Erde ein Trifluorid einer Seltenen Erde ist.

3. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenid der Seltenen Erde ein Trifluorid des Cers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms und/oder Samariums ist.

4. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Seltenerdhalogenid ein Certrifluorid ist, welches einen mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,1 und 0,5 µm aufweist.

5. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölbasis durch ein pflanzliches, mineralisches oder synthetisches Öl gebildet wird.

6. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölbasis ein aus dem Cracken von Erdöl stammendes Mineralöl ist.

7. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölbasis aus einem Paraffinöl und/oder Naphthenöl zusammengesetzt ist.

8. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölbasis ein synthetisches Öl, ausgewählt aus den organischen Estern, Phosphorsäureestern, Polyalkylenglykolen, synthetischen Kohlenwasserstoffen, Siliconölen ist.

9. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel einen hydrophoben Teil aufweist, der dieselbe chemische Struktur wie das Öl besitzt.

10. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel einen hydrophoben Teil aufweist, der gebildet ist durch eine geradkettige oder verzweigte oder gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, eine Phenyl- oder Alkylphenylgruppe, eine Naphthyl- oder Alkyl-naphthylgruppe.

11. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel eine hydrophile Sulfonat-, Sulfat- oder Phosphatgruppe aufweist.

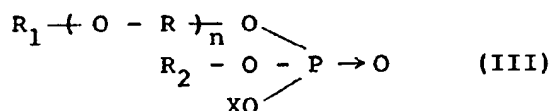
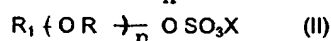
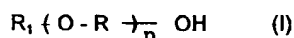
12. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel eine Anzahl von Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten von weniger oder gleich 12 je mol Tensid aufweist.

13. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Einheiten zwischen 2 und 6 liegt.

14. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ausgewählt ist aus

- den aliphatischen Fettalkoholen von Polyoxyalkylenen, gegebenenfalls sulfatiert oder phosphatiert,
- den Alkylphenolen von Polyoxyalkylenen, gegebenenfalls sulfatiert oder phosphatiert,
- den Poly(1-phenylalkyl)phenolen von Polyoxyalkylenen, gegebenenfalls sulfatiert oder phosphatiert,
- den Amiden oder Aminen von Fettsäuren, Ölen oder Fetten von Polyoxyalkylenen.

15. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel einer der folgenden Formeln (I) bis (III) entspricht:



wobei in den Formeln (I) bis (III)

- n zwischen 1 und 12 beträgt,
- X ein Wasserstoffatom oder Rest einer mineralischen oder organischen Base ist,
- R ein Alkylrest mit 2 und/oder 3 Kohlenstoffatomen ist,

- R₂

. entweder X ist, wobei die beiden Reste X (wenn R₂ = X) gleich oder verschieden sein können,

. oder einer der Reste R₁ { O - R - }_n ist, wobei die Reste R₂ und R₁ { O - R - }_n gleich oder verschieden sein können,

- R₁ ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, 4 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisender aliphatischer Rest ist.

16. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der Formeln (I) bis (III) ist, in denen

- n zwischen 2 und 8 beträgt,

- X ein Wasserstoff-, Natrium-, Kaliumatom, ein Ammonium-, Monoethanolamin-, Diethanolamin-, Triethanolaminrest ist,

- R ein Ethylen- und/oder Propylenrest ist,

- R₁ einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

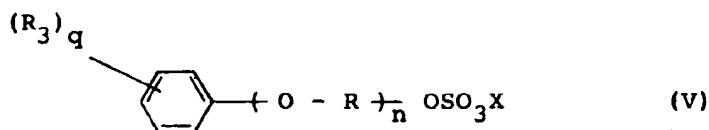
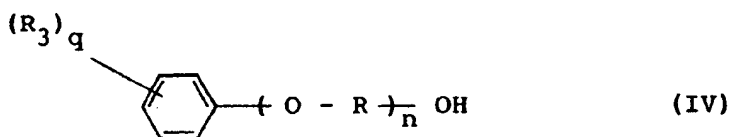
- R₂

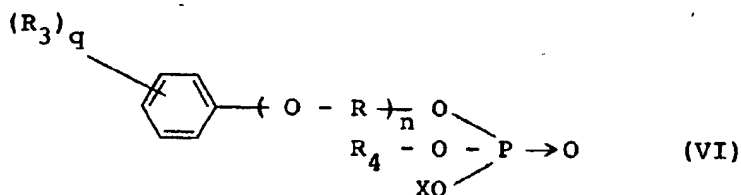
. entweder X ist, wobei die beiden Reste X identisch sind, wenn R₂ = X ist,

. oder ein Rest R₁ { O - R - }_n ist, wobei die Reste R₂ und R₁ { O - R - }_n identisch sind.

17. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der Formeln (I) bis (III) ist, abgeleitet von primären Alkoholen, die aus der OXO-Synthese resultieren oder von primären aliphatischen Alkoholen, die nach dem ZIEGLER Verfahren erhalten werden.

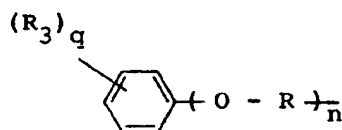
18. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 9 bis 12 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der folgenden Formeln (IV) bis (VI) ist:



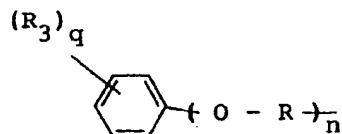


10 wobei in den Formeln (IV) bis (VI)

- n zwischen 1 und 12 beträgt,
- q zwischen 1 und 3 beträgt,
- X ein Wasserstoffatom oder ein Rest einer mineralischen oder organischen Base ist,
- R ein Alkylrest mit 2 und/oder 3 Kohlenstoffatomen ist,
- R₄
 - entweder X ist, wobei die beiden Reste X (wenn R₄ = X) identisch oder verschieden sein können
 - oder einer der Reste



25 ist, wobei die Reste R₄ und

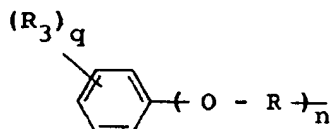


identisch oder verschieden sein können,

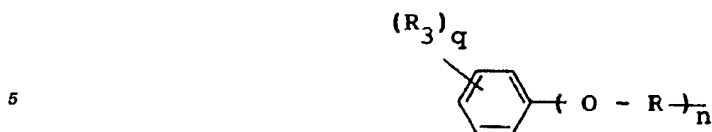
- 35
- R₃ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit etwa 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Reste R₃ identisch oder verschieden sein können.

19. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der Formeln (IV) bis (VI) ist, in denen

- 40
- n zwischen 2 und 8 liegt,
 - q gleich 1 ist,
 - X ein Wasserstoff-, Natrium-, Kaliumatom, ein Ammonium-, Monoethanolamin-, Diethanolamin-, Triethanolaminrest ist,
 - R ein Ethylen- und/oder Propylenrest ist,
 - R₃ ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter aliphatischer Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,
 - R₄
 - entweder X ist, wobei die beiden identischen Reste gleich sind, wenn R₄ = X ist
 - oder ein Rest
- 45

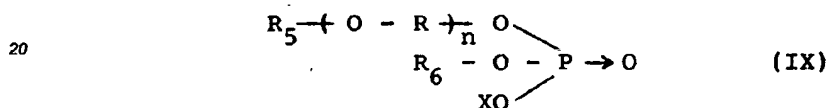
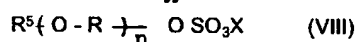


55 ist, wobei die Reste R₄ und identisch sind.



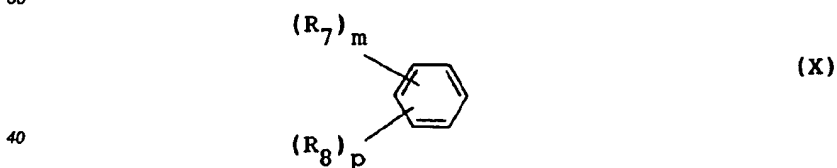
20. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der Formeln (IV) bis (VI) ist, abgeleitet von Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol und Dinonylphenol.

21. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 9 bis 12 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der Formeln (VII) bis (IX) ist, in denen

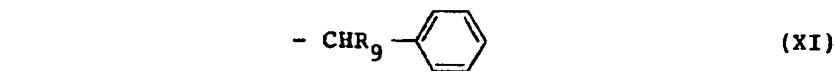


wobei in den Formeln (VII) bis (IX)

- 25
- n zwischen 1 und 12 beträgt,
 - X ein Wasserstoffatom oder den Rest einer mineralischen oder organischen Base, wie zuvor definiert, bedeutet,
 - R ein Alkylrest mit 2 und/oder 3 Kohlenstoffatomen ist,
 - R₆
- 30
- . entweder X ist, wobei die Reste X (wenn R₆ = X) identisch oder verschieden sein können
 - . oder einer der Reste R₆{ O - R }_n ist, wobei die Reste R₆ und R₆{ O - R }_n identisch oder verschieden sein können,
 - R₅ einen durch die Formel (X) dargestellten Rest bedeutet:



worin m eine ganze Zahl gleich 1, 2, 3, p eine ganze Zahl gleich 1 oder 2, R₆ ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und der Rest R₇ einen Rest der Formel (XI)



50 bedeutet, R₉ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bedeutet.

22. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der allgemeinen Formeln (VII) bis (IX) ist, in denen

- 55 – R₅ einen Rest der Formel (X) bedeutet, in der m eine ganze Zahl gleich 2 oder 3 ist, R₆ ein Wasserstoffatom, R₇ ein Rest der Formel (XI)



ist, worin R_9 ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Phenylrest bedeutet,

– R_9

. entweder X ist, wobei die beiden Reste X identisch sind, wenn $R_9 = X$

. oder ein Rest $R_9 \{ \text{O} - \text{R} - \text{O} \}_n$ ist, wobei die Reste R_9 und $R_9 \{ \text{O} - \text{R} - \text{O} \}_n$ identisch sind.

23. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 21 und 22, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid entsprechend einer der Formeln (VII) bis (IX) ist, in denen

– n zwischen 2 und 10 beträgt,

– X ein Wasserstoff-, Natrium-, Kaliumatom, ein Ammonium-, Monoethanolamin-, Diethanolamin-, Triethanolaminrest ist,

– R ein Ethylen- und/oder Propylenrest ist,

– R_9 einen Rest der Formel (X) bedeutet, in der m eine Zahl gleich 2, R_8 ein Wasserstoffatom, R_7 ein Rest der Formel (XI)



ist,

– R_9

. entweder X ist, wobei die beiden Reste X gleich sind, wenn $R_9 = X$,

. oder ein Rest $R_9 \{ \text{O} - \text{R} - \text{O} \}_n$ ist, wobei die Reste R_9 und $R_9 \{ \text{O} - \text{R} - \text{O} \}_n$ identisch sind.

24. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Tensid ist, das ausgewählt ist aus

– den Polyoxyethylierten Di-(1-phenylethyl)phenolen mit 3 bis 12 mol Oxyethylen je mol Phenol,

– den polyoxyethylierten Sulfaten von Di-(1-phenylethyl)phenol mit 3 bis 12 mol Oxyethylen je mol Phenol,

in Form der Säure oder neutralisiert,

– den polyoxyethylierten Phosphorsäuremono- und Diester von Di-(1-phenylethyl)phenolen mit 3 bis 12 mol Oxyethylen je mol Phenol, in Form der Säure oder neutralisiert.

25. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 9 bis 12, 14, 15, 17, 18 und 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein gesättigtes oder ungesättigtes Monocarboxy- oder Dicarboxyfettsäureamin mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, das mit 2 bis 10 mol Oxyalkylen polykondensiert worden ist.

26. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Polyoxyalkylen-derivat von Lauryl-, Myristin-, Öl-, Palmitin-, Stearin-, Ölsäure oder natürlichen Fettsäuren in Mischung in Soja-, Kokos-, Kopraöl oder in Talgfett ist.

27. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich zusammensetzen aus einem Certrifluorid, einem Mineralöl vom Paraffintyp, einem Polyoxyethylenderivat eines oder mehrerer geradkettiger oder verzweigter, gesättigter aliphatischer Fettalkohole oder eines oder mehrerer synthetischer oder natürlicher Fettsäureamine als Tensid, wobei die Molanzahl von Oxyethylen je mol Alkohol oder Amin geringer als 10 ist.

28. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammengesetzt sind aus

– 5 bis 80% eines oder mehrerer Halogenide von Seltenen Erden,

– 0,1 bis 12% mindestens eines dieser oberflächenaktiven Mittel,

– Öl in einer ausreichenden Menge, um 100% zu erhalten.

29. Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammengesetzt sind aus

– 20 bis 60% eines oder mehrerer Halogenide von Seltenen Erden,

- 2 bis 8% wenigstens eines der genannten oberflächenaktiven Mittel,
- Öl in einer ausreichenden Menge, um 100% zu erhalten.

30. Verfahren zum Erhalt von Dispersionen von Halogeniden Seltener Erden in öligem Medium, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, daß eine Lösung des näherbestimmten oberflächenaktiven Mittels in der das Dispersionsmedium bildenden Ölbasis hergestellt, unter Rühren wenigstens ein Seltenerdhalogenid dispergiert, dann die Dispersion vermahlen und gegebenenfalls die erhaltene Dispersion entgast wird.

31. Anwendung von Dispersionen von Seltenerdhalogeniden in Öligem Medium, wie in einem der Ansprüche 1 bis 29 beschrieben, in dem Bereich der Schmierung oder der Korrosion.

32. Anwendung von Dispersionen von Seltenerdhalogeniden nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Seltenerdhalogenid ein Certrifluorid ist.

33. Anwendung von Dispersionen von Seltenerdhalogeniden nach einem der Ansprüche 31 und 32, dadurch gekennzeichnet, daß diese Dispersionen in die ölige Phase klassischer Schmierzusammensetzungen in flüssiger oder pastöser Form oder Fettform eingebracht werden.

Claims

1. Dispersions of rare-earth halides in an oily medium, characterised in that they consist of at least one rare-earth halide, an oil base and at least one surface-active agent comprising a hydrophobic part and a hydrophilic part consisting of ethylene oxide and/or propylene oxide units and, optionally, a hydrophilic functional group.

2. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 1, characterised in that the rare-earth halide is a rare-earth trifluoride.

3. Dispersions of rare-earth halides according to either of Claims 1 and 2, characterised in that the rare-earth halide is a cerium, lanthanum, praseodymium, neodymium and/or samarium trifluoride.

4. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the rare-earth halide is a cerium trifluoride which has a mean aggregate diameter varying between 0.1 and 0.5 µm.

5. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the oil base consists of a vegetable, mineral or synthetic oil.

6. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 5, characterised in that the oil base is a mineral oil originating from petroleum cracking.

7. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 6, characterised in that the oil base consists of a paraffinic oil and/or a naphthenic oil.

8. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 5, characterised in that the oil base is a synthetic oil chosen from organic esters, phosphoric esters, polyalkylene glycols, synthetic hydrocarbons and silicone oils.

9. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 1 to 8, characterised in that the surface-active agent has a hydrophobic part which is of the same chemical nature as the oil.

10. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 9, characterised in that the surface-active agent has a hydrophobic part consisting of a linear or branched alkyl or saturated or unsaturated cycloalkyl group, a phenyl or alkylphenyl group or a naphthyl or alkylphenyl group.

11. Dispersions of rare-earth halides according to either of Claims 9 and 10, characterised in that the surface-active agent has a sulphonate, sulphate or phosphate hydrophilic group.

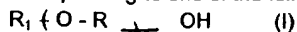
12. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 9 to 11, characterised in that the surface-active agent has a number of ethylene oxide and/or propylene oxide units which is smaller than or equal to 12 per mole of surfactant.

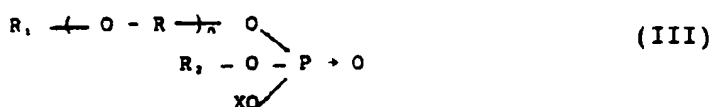
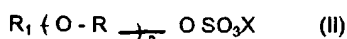
13. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 12, characterised in that the said number of units is between 2 and 6.

14. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 9 to 13, characterised in that the surface-active agent is chosen from:

- optionally sulphated or phosphated, polyoxyalkylenated aliphatic fatty alcohols
- optionally sulphated or phosphated, polyoxyalkylenated alkylphenols
- optionally sulphated or phosphated, polyoxyalkylenated poly(1-phenylalkyl)phenols and
- polyoxyalkylenated oils or fats or fatty acid amides or amines.

15. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 9 to 14, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent corresponding to one of the following formulae (I) to (III):





In formulae (I) to (III):

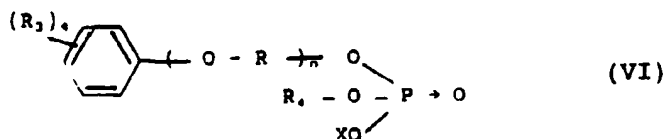
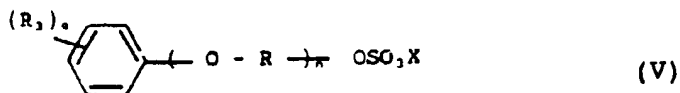
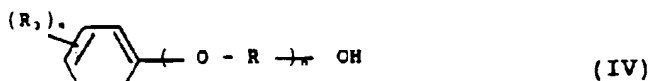
- n is between 1 and 12,
- X is a hydrogen atom or an inorganic or organic base residue,
- R is an alkylene radical containing 2 and/or 3 carbon atoms,
- R₂ is:
 - . either a residue X; it being possible for the two residues X (when R₂ = X) to be identical or different,
 - . or one of the radicals R₁ { O - R }_{̄n}; it being possible for the radicals R₂ and R₁ { O - R }_{̄n} to be identical or different,
- R₁ denotes a saturated or unsaturated, linear or branched aliphatic radical containing from 4 to 30 carbon atoms.

16. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 15, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent corresponding to one of formulae (I) to (III) in which:

- n is between 2 and 8
- X is a hydrogen atom, a sodium or potassium atom, an ammonium radical, a monoethanolamine, a diethanolamine or a triethanolamine
- R is an ethylene and/or propylene radical
- R₁ denotes a saturated or unsaturated, linear or branched aliphatic radical containing from 6 to 20 carbon atoms
- R₂ is:
 - . either a residue X; the two residues X being identical when R₂ = X
 - . or a radical R₁ { O - R }_{̄n}; the radicals R₂ and R₁ { O - R }_{̄n} being identical.

17. Dispersions of rare-earth halides according to either of Claims 15 and 16, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent corresponding to one of the formulae (I) to (III), derived from the primary alcohols resulting from an oxo synthesis or from the primary aliphatic alcohols obtained according to the Ziegler process.

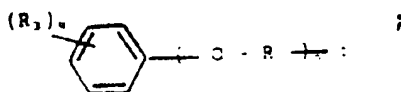
18. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 9 to 12 and 14, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent corresponding to one of the following formulae (IV) to (VI):



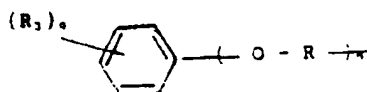
in formulae (IV) to (VI):

- n is between 1 and 12
- q is between 1 and 3
- X is a hydrogen atom or an inorganic or organic base residue

- R is an alkylene radical containing 2 and/or 3 carbon atoms
- R₄ is:
 - . either a residue X; it being possible for the two residues X (when R₄ = X) to be identical or different
 - . or one of the radicals

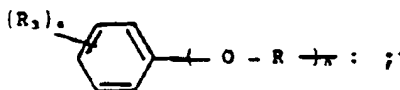


it being possible for the radicals R₄ and

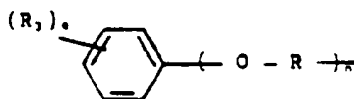


to be identical or different

- R₃ denotes a saturated or unsaturated, linear or branched aliphatic radical containing from approximately 6 to approximately 20 carbon atoms; it being possible for the radicals R₃ to be identical or different.
- 19. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 18, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent corresponding to one of the formulae (IV) to (VI) in which:
 - n is between 2 and 8
 - q is equal to 1
 - X is a hydrogen atom, a sodium or potassium atom, an ammonium radical, a monoethanolamine, a diethanolamine or a triethanolamine
 - R is an ethylene and/or propylene radical
 - R₃ is a linear or branched saturated aliphatic radical containing from 6 to 12 carbon atoms
 - R₄ is:
 - . either a residue X; the two identical residues being identical when R₄ = X
 - . or a radical



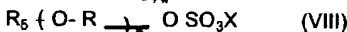
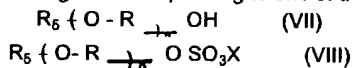
the radicals R₄ and



being identical.

20. Dispersions of rare-earth halides according to either of Claims 18 and 19, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent corresponding to one of the formulae (IV) to (VI), derived from octylphenol, from nonylphenol, from dodecylphenol and from dinonylphenol.

21. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 9 to 12 and 14, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent corresponding to one of the formulae (VII) to (IX) in which:



- n is between 1 and 12,
- X denotes a hydrogen atom or an inorganic or organic base residue such as defined above,
- R is an alkylene radical containing 2 and/or 3 carbon atoms.

• either a residue X ; it being possible for the two residues X (when $R_8 = X$) to be identical or different

– R₅ denotes one of the radicals symbolised by the formula (X):

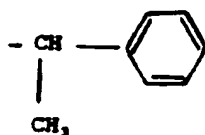

$$-\text{CHR}, -\text{C}_6\text{H}_5 \quad (\text{XI})$$

— R_5 denotes a radical of formula (X) in which m is a number equal to 2 or 3, R_6 is a hydrogen atom; the radical R_6 a radical of formula (XI)



or a radical $R_5 \{ O - R \}$; the radicals R_6 and $R_5 \{ O - R \}$ being identical.

– R₅ denotes a radical of formula (X) in which m is a number equal to 2, R₆ is a hydrogen atom, the radical R₇ is a radical of formula (XI):



(XI)

5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55

– R₆ is:

– either a residue X; the two radicals X being identical when R₆ = X

– or a radical R₅ { O - R }_n; the radicals R₆ and R₅ { O - R }_n being identical.

24. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 21 to 23, characterised in that the surface-active agent is a surface-active agent chosen from:

- polyoxyethylenated di(1-phenylethyl)phenols containing from 3 to 12 moles of ethylene oxide per mole of phenol,
- sulphates of polyoxyethylenated di(1-phenylethyl)phenols containing from 3 to 12 moles of ethylene oxide per mole of phenol, in acidic or neutralised form,
- phosphoric mono- and diesters of polyoxyethylenated di(1-phenylethyl)phenols containing from 3 to 12 moles of ethylene oxide per mole of phenol, in acidic or neutralised form.

25. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 9 to 12, 14, 15, 17, 18 and 20 to 24, characterised in that the surface-active agent is an one of saturated or unsaturated, monocarboxylic or dicarboxylic fatty acids containing from 8 to 24 carbon atoms, polycondensed with from 2 to 10 moles of alkylene oxide.

26. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 25, characterised in that the surface-active agent is a polyoxyalkylenated derivative of lauric, myristic, oleic, palmitic, stearic or oleic acids or of natural fatty acids as a mixture in soya-bean, coconut or copra oils or in tallow fats.

27. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 1 to 26, characterised in that they consist of a cerium trifluoride, a mineral oil of the paraffinic type, a polyoxyethylenated surfactant derived from linear or branched saturated aliphatic fatty alcohol(s) or from an amine of synthetic or natural fatty acid(s); the number of moles of ethylene oxide per mole of alcohol or of amine being smaller than 10.

28. Dispersions of rare-earth halides according to one of Claims 1 to 27, characterised in that they consist of:

- from 5 to 80 % of one or more rare-earth halide(s)
- from 0.1 to 12 % of at least one of the said surface-active agents, and
- oil in a sufficient quantity to obtain 100 %.

29. Dispersions of rare-earth halides according to Claim 28, characterised in that they consist of:

- from 20 to 60 % of one or more rare-earth halide(s)
- from 2 to 8 % of at least one of the said surface-active agents, and
- oil in a sufficient quantity to obtain 100 %.

30. Process for obtaining dispersions of rare-earth halides in an oily medium, which are described in one of Claims 1 to 29, characterised in that it consists in preparing a solution of the surface-active agent such as defined in the oil base which constitutes the dispersion medium, in dispersing at least one rare-earth halide with stirring and in then milling the dispersion and, optionally, degassing the dispersion obtained.

31. Application of the dispersions of rare-earth halides in an oily medium which are described in one of Claims 1 to 29 in the field of lubrication or of corrosion.

32. Application of the dispersions of rare-earth halides according to Claim 31, characterised in that the rare-earth halide is cerium trifluoride.

33. Application of the dispersions of rare-earth halides according to either of Claims 31 and 32, characterised in that the said dispersions are incorporated in the oily phase of conventional lubricating formulations in liquid, grease or paste form.